

## PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

**Publication number:** JP7215896

**Publication date:** 1995-08-15

**Inventor:** SATO HARUHITO; SUZUKI SHINTARO

**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO

**Classification:**

- **international:** B01J31/02; B01J31/04; C07B61/00; C07C2/30;  
C07C11/02; C07B61/00; B01J31/02; B01J31/04;  
C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-  
7); C07B61/00; C07C11/02; B01J31/02; B01J31/04;  
C07C2/30

- **European:**

**Application number:** JP19940012343 19940204

**Priority number(s):** JP19940012343 19940204

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7215896

**PURPOSE:** To efficiently obtain an alpha-olefin oligomer improved in selectivity of trimer and tetramer of ethylene, hexene-1 and octene-1 and useful as a comonomer of linear low density PE in high selectivity and yield by using a specific catalyst composition. **CONSTITUTION:** This alpha-olefin oligomer is obtained by using a catalyst composition composed of (A) a chromium compound such as a trivalent to hexavalent chromium compound containing oxygen anion as a ligand [e.g. chromium (3) tris(2-ethylhexanoate)], (B) an electron donating agent such as an ether selected from THF, dimethoxyethane, 2,3-dihydrofuran and 3,4-dihydro-2H-pyran or amines, (C) aluminum alkoxide obtained by reaction of an organoaluminum compound with an alcohol or alkoxide and further preferably (D) a reducing agent such as an organoaluminum compound. Furthermore, the component C is preferably used in a molar ratio of 1-10000 based on the component A.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-215896

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02		9280-4H		
B 0 1 J 31/02	1 0 1 X			
31/04	X			
C 0 7 C 2/30				
# C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-12343	(71)出願人	000189646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)2月4日	(72)発明者	佐藤 治仁 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	鈴木 伸太郎 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法

## (57)【要約】

【目的】 アルミニウム・アルコキシドを助触媒に用いることにより、水で加水分解して得られる含酸素アルミニウム化合物等に比較して、線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)のコモノマーとして有用なエチレンの三、四量化物、ヘキセン-1及びオクテン-1の選択率を向上させることができる。

【構成】 クロム化合物、電子供与剤及びアルミニウム・アルコキシドからなる触媒組成物を用いる $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法であり、特にアルミニウム・アルコキシドとして、有機アルミニウム化合物と、アルコールもしくはアルコキシドとの反応から得られた化合物を用いる $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム化合物、電子供与剤及びアルミニウム・アルコキシドからなる触媒組成物を用いることを特徴とするα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項2】 アルミニウム・アルコキシドとして、有機アルミニウム化合物とアルコールもしくはアルコキシドとの反応から得られた化合物を用いることを特徴とする請求項1記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項3】 アルコールもしくはアルコキシドとして、一般もしくは三級のアルコール又はアルコキシドを用いることを特徴とする請求項2記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項4】 アルミニウム・アルコキシドとして、トリアルキルアルミニウムをアルコールで加アルコール分解して得られた反応生成物を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項5】 アルミニウム・アルコキシドがクロム化合物に対して、モル比で1～10000の割合で使用されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項6】 更に、還元剤を含む触媒組成物を用いることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項7】 還元剤が有機アルミニウム化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項8】 クロム化合物が酸素アニオンを配位子とする3価乃至6価のクロム化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項9】 電子供与剤がエーテルあるいはアミン類であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項10】 電子供与剤がテトラヒドロフラン、ジメキシエン、2、3-ジヒドロフラン及び3、4-ジヒドロ-2H-ビランからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項11】 電子供与剤がクロム化合物に対して、モル比で0.1～10000の割合で使用されることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はα-オレフィンオリゴマーの製造方法に関し、さらに詳しくは、特に線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)のコモノマーとして有用なヘキセン-1とオクテン-1を選択的に効率よく製

造しうるα-オレフィンオリゴマーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、炭素数4～12のα-オレフィン、特にヘキセン-1及びオクテン-1などは、線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)のコモノマーとして有用な化合物であることが知られており、そしてこれらのα-オレフィンはエチレンのオリゴマー化などによつて製造しうることも知られている。エチレンのオリゴマ化技術には、工業化されたものとして、ショット・フロー方式に則ったオリゴマー製造技術とボアソン分布で表されるオリゴマー製造技術がある。前者の技術では、オリゴマーの分子量分布を $\alpha$ 値で表示しているが、 $\alpha$ 値が5の場合にはオクテン-1の生成量が多く、0.7では炭素原子数10以上の高分子量のα-オレフィンの生成量が多く、L-LDPE用のコモノマーを選択的に製造することができない。一方、後者の技術では、比較的選択的に炭素原子数6又は8のα-オレフィンを製造することができる。しかし、本技術を採用するエチル社のオリゴマー製造技術、いわゆる改良エチル法を詳細に解析すると、生成した炭素原子数4のオレフィンをリサイクルしたり、反応工程をアルキル工程と置換工程の二段階に分ける他、触媒を量論に使用しなければならない等複雑なプロセスとなっている。すなわち、ここで取り上げたエチレンのオリゴマ化、特に二量化技術は古くから知られている技術であるが、ポリマーの生成抑制できなかつたり、固体触媒を併用しないと活性増大が困難にならなど、オリゴマー製造技術としては、多くの課題を抱えたものである。

【0003】 上記のようなオリゴマー製造技術においては、従来、オレフィンのオリゴマー化触媒として、クロム元素を用いるエチレンの三量化触媒が知られていた。しかしながら、例えば特公平4-66457号公報に開示されるクロムカルボキシレート系触媒の場合は、オリゴマーの生成がヘキセン-1のみであり、しかも触媒活性が低いものであった。また、特開平3-115406号公報に開示されるクロムビロリド系触媒の場合はポリマーの生成量を数百以下に低減しうるもの、反応速度が遅いという問題があった。このような反応速度の増大を図るためにには固体酸の使用が必要となるが、この際、炭酸水素鈉に不溶な固体酸を反応に用いた場合には、反応の後処理に濾過乾燥工程が加わるうえ、固体酸の調製及び粉末の添加等、プロセス構築が困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、特に線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)のコモノマーとして有用なヘキセン-1とオクテン-1を、オレフィン、特にエチレンのオリゴマ化により、選択的に効率よく製造しうる工業的有利なα-オレフィンオリゴマーの製造方法を提供することを目

的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(1) クロム化合物、電子供与剤及びアルミニウム・アルコキシドからなる触媒組成物を用いることを特徴とするα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(2) アルミニウム・アルコキシドとして、有機アルミニウム化合物とアルコールもしくはアルコキシドとの反応から得られる化合物を用いることを特徴とする上記(1)記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(3) アルコールもしくはアルコキシドとして、二級もしくは三級のアルコール又はアルコキシドを用いることを特徴とする上記(2)記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(4) アルミニウム・アルコキシドとして、トリアルキルアルミニウムをアルコールで加アルコール分解して得られた反応生成物を用いることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(5) アルミニウム・アルコキシドがクロム化合物に対して、モル比で1～10000の割合で使用されることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、

(6) 更に、還元剤を含む触媒組成物を用いることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(7) 還元剤が有機アルミニウム化合物であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(8) クロム化合物が酸素アニオンを配位子とする3価乃至6価のクロム化合物であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(9) 電子供与剤がエーテルあるいはアミン類であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、(10) 電子供与剤がテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、2, 3-ジヒドロフラン及び3, 4-ジヒドロ-2H-ビランからなる群から選ばれることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、及び(11) 電子供与剤がクロム化合物に対して、モル比で0.1～10000の割合で使用されることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載のα-オレフィンオリゴマーの製造方法、を提供するものである。

【0006】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明の製造方法において用いられる触媒組成物を構成するクロム化合物としては、クロムの酸化状態が0～6価であるクロム化合物が用いられ、好ましくは酸素アオノンを配位子とする二価乃至六価のクロム化合物、更に好ましくは三価又は四価のクロム化合物が用いられる。このようなクロム化合物としては、具体的には特に制限ないが、例えば、クロム(3)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(3)トリス(シクロヘキシカル

ボキシレート)などのカルボキシレート、トリアセチルアセトナトクロム、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘブタンジオナト)クロムなどのβ-ジケトンのキレート塩、クロム(4)テトラエトキシド、クロム(4)テトラ-*t*-ブロトキシドなどのアルコラートなどが挙げられる。これらのクロム化合物は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0007】また、本発明の製造方法において用いられる触媒組成物には電子供与剤が用いられる。このような電子供与剤としてはクロム中心に電子を供与できる物質であればよく、例えばテトラヒドロフラン、ビラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジエチレンジリコールジメチルエーテル、トリエチレンジリコールジメチルエーテルなどの鎖状エーテル類、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ビランなどの環状のビニルエーテル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの鎖状のビニルエーテル類、2, 5-ジヒドロフラン、5, 6-ジヒドロ-2H-ビランなどの環状のアリルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテルなどのアリルエーテル類、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族アミン類、ビリジン、ピコリンなどの芳香族アミン類、2-オキサザリジン、6H-1, 2, 4-オキサジアジンなどの複素環式化合物などが挙げられる。これらの中でも、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ビランなどが好ましく用いられる。これらの電子供与剤は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0008】更に、本発明の製造方法において用いられる触媒組成物にはアルミニウム・アルコキシドを用いる。このアルミニウム・アルコキシドとしては、好ましくは有機アルミニウム・アルコキシドであり、更にアルミニウム原子に対して1～3個のアルコキシドを有するもの、特に有機アルミニウム化合物とアルコールもしくはアルコキシドとの反応から得られる化合物が好ましく用いられる。このようなアルミニウム・アルコキシドとしては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、イソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムをアルコールで加アルコール分解して得られる反応生成物、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリドなどのヒドリド類とアルコールとの反応生成物、ジチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリドと金属性アルコールとの反応で得られるアルミニウム・アルコキシド等が用いられる。上記アルミニウム・アルコキシドの調製に使用されるアルコールとしては、二級又は三級のアルコールが好ましく、例えばn-ブタノール等の一級アルコールか

らなるアルミニウム・アルコキシドではエチレンの反応

の進行が劣る傾向がある。また、金属アルコートとしては、やはり二级又は三级のアルコールの金属アルコートが好ましく用いられ、金属アルコートを構成する金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等周期律表第1族の金属が好ましい。上記アルミニウム・アルコキシドは一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0009】本発明の製造方法においては、必要に応じ、特に二術又は四術のクロム化合物が使用される場合は、還元剤を用いることが好ましい。このような還元剤としては、前記クロム化合物を還元しうる物質であればよいが、好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛などの有機亜鉛、リチウムアルミニウムハイドライド、ソジウムボロハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライド、ナトリウムハイドライド、リチウムハイドライドなどのハイドライド、リテウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アルミニウムなどの金属、その他三価乃至は六価のクロム化合物を還元する作用を有する、無機ないし有機化合物などが用いられる。特に好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウムが用いられる。

【0010】本発明の製造方法に使用される触媒組成物の各成分の配合量としては、クロム化合物の種類にもよるが、一般にアルミニウム・アルコキシドの場合、クロム化合物に対してモル比で1~10000、好ましくは10~5000、より好ましくは2~1000の範囲で用いられる。モル比が1より低い場合はオリゴマーの生成が支配的となり、10000を越える場合はポリマーの生成が多くなる。また、電子供与剤はクロム化合物に対して、モル比で1~10000、好ましくは1~5000、より好ましくは1~2000の範囲で用いられる。この場合、モル比が1より低い場合はポリマーの生成が支配的となり、10000を越える場合はオリゴマー活性が低下する。更に、還元剤はクロム化合物に対して、モル比で0~10000、好ましくは1~5000、より好ましくは1~2000の範囲で用いられる。ここで還元剤の使用量は、原料のクロム化合物が二価に還元されるに十分な量が用いられ、還元剤の種類によって適宜決定される。

【0011】本発明の製造方法に用いられる触媒組成物は、種々の方法で調製することができるが、具体的には、例えばクロム化合物と電子供与剤の混合溶液に、アルミニウム・アルコキシド（アルコールで加アルコール分解した有機アルミニウム化合物）を添加する。好ましくは、例えばクロム化合物（3~6価）と電子供与剤の混合溶液に還元力を有する有機アルミニウム化合物を加

え、クロムの価数を二価に還元したクロム錯体を得る場合または得た後にアルミニウム・アルコキシドを加えるなどの方法で行うことができる。また、この触媒組成物の調製においては、電子供与剤はクロム化合物の還元時において重要な役割を有するので、触媒としての使用においては、適宜一部を留出してオリゴマー化反応に最適な電子供与剤に調整することができる。本発明のα-オレフィンオリゴマーの製造方法において用いられるオレフィンは、α-オレフィンであり、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ベンゼン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、各種オクテン類及びこれらの混合物などが挙げられるが、これらの中で、特にエチレンが好適である。上記オレフィンの重合においては通常不活性溶媒が用いられる。このような不活性溶媒としては、例えばベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は一種用いてもよく、又二種以上を混合して用いてよい。

【0012】また、反応温度は、通常-10~200°C、好ましくは20~150°Cの範囲で選ばれ、本発明においては、使用的する電子供与剤の種類によって、その最適の反応温度は異なる。例えば電子供与剤として前記ジメキシエン、テトラヒドロフラン、ジオクサンなどのエーテル類を用いる場合は50~150°C、更に80~130°Cの反応温度が好ましく、電子供与剤として前記環状あるいは鎖状のビニルエーテル類を用いる場合は-10~100°C、更に20~80°Cの反応温度が好ましい。反応圧力は、通常大気圧ないし200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1~100kg/cm<sup>2</sup>の範囲で選ばれる。上記圧力は高い程反応を促進させることができが、200kg/cm<sup>2</sup>を超えると、反応の速度制御が難しくなる場合がある。さらに、触媒の仕込み量はクロム濃度で10~15~50ミリモル/リットル、好ましくは10~2~5ミリモル/リットルの範囲となるように選ばれる。本発明の製造方法としては、クロム化合物、電子供与剤及びアルミニウム・アルコキシド、更には還元剤のそれぞれの構成で、詳述した好ましい条件の組み合わせされた条件下で反応することが好ましい。本発明の製造方法は、エチレンを原料に用いてヘキセン-1とオクテン-1とを同時に製造するのに、好ましく適用される。すなわち、触媒の製造条件及び反応条件を適宜選択することにより、線状低密度ポリエチレンのコモノマーとして有用なヘキセン-1とオクテン-1とを選択的に効率よく製造することができる。

【0013】  
【実施例】実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるもの

ではない。

#### 調製例1 [有機アルミニウム-t-ブトキシド]

内容積3.0ミリリットルのシュレンク管にt-ブタノール8.6g(0.126ミリモル)とシクロヘキサンを加え、溶液1.0ミリリットルとした。この溶液にトリイソブチルアルミニウム(TIBA)のシクロヘキサン溶液(1.0モル/リットル)を滴下し、気体の発生が止まるまで搅拌を繼續した。このようにして調製したアルミニウム-t-ブトキシドのシクロヘキサン溶液には0.46モル/リットル量のアルミニウムが含まれていた。

#### 【0014】調製例2 [有機アルミニウム・アダマントキシド]

調製例1において、t-ブタノール8.6g(0.126ミリモル)に代えて、アダマントナール(0.126ミリモル)を用いた以外は同様にして有機アルミニウム・アダマントキシドを調製した。このようにして調製した有機アルミニウム・アダマントキシドのシクロヘキサン溶液には0.46モル/リットル量のアルミニウムが含まれていた。

#### 調製例3 [有機アルミニウム・ボルノキシド]

調製例1において、t-ブタノール8.6g(0.126ミリモル)に代えて、ボルネオール(0.126ミリモル)を用いた以外は同様にして有機アルミニウム・ボルノキシドを調製した。このようにして調製した有機アルミニウム・ボルノキシドのシクロヘキサン溶液には0.46モル/リットル量のアルミニウムが含まれていた。

#### 【0015】実施例1

2-エチレン-1-キサン酸クロム(仮数3)0.481g(1ミリモル)をシュレンク管に秤量し、シクロヘキサンを加えて、全量1.0ミリリットルとしてクリムを溶解させた。このクロム液は濃緑色であり、クロム濃度は1.0ミリモル/リットルであった。次に、1,2-ジエチルキシエタン0.90g(1.0ミリモル)をシュレンク管に秤量し、シクロヘキサンを加え全量2.0ミリリットルとした。この後の電子供与剤濃度は5.0ミリモル/リットルであった。上記クロム溶液2.5ミリリットル(Cr:2.5マイクロモル)に上記ジメチルキシエタン溶液2.0ミリリットル(電子供与剤1.0ミリモル)を添加し、5分間攪拌した。この溶液に、調製例1で調製した有機アルミニウム-t-ブトキシドの溶液2.0ミリリットル(A:1:9.2ミリモル)と1モル/リットルのTIBAのシクロヘキサン溶液1.5ミリリットル(1.5ミリモル)を添加した。そして、触媒液の全量を5.0ミリリットルとするため、シクロヘキサン6ミリリットルを添加し、30分間攪拌した。触媒液は還元電位により、緑色(クロム仮数3)から黄土色(クロム仮数2)に変色した。次に、十分に脱気乾燥した内容積2.0ミリリットルのオートクレーブに上記で調製した触媒液を注入した。内容物を200rpmにて攪拌し、1.0℃まで降温した。反応温度1.0℃に保持したまま、エチレンガスを送入

し、保持圧3.5Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)とした。反応時間2.3分経過後、冷却し、脱圧した。反応液からボリマーをろ別後、生成物をガスクロマトグラフで分析した。エチレン反応物の全量は、3.14gであり、ヘキセン-1が収量2.64gで得られた。各生成物の選択率は、ヘキセン-1が8.4重量%、オクテン-1が3重量%、ボリマーが11.1重量%であり、残りは炭素数10以上のオレフィンであった。

#### 【0016】実施例2

⑩ 実施例1において、調製例1で調製した有機アルミニウム-t-ブトキシドの代わりに調製例2で調製した有機アルミニウム・アダマントキシドを用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、反応を行った。実施例1のエチレン反応量3分の1のところ(反応時間2.14分)で、反応を停止させ、生成物を分析した。全収量は0.93gで、ヘキセン-1の選択率が4.7重量%の成績で得られた。

#### 【0017】実施例3

実施例1において、調製例1で調製した有機アルミニウム-t-ブトキシドの代わりに調製例3で調製した有機アルミニウム・ボルノキシドを用いた以外は実施例1と同じにして触媒を調製し、反応を行った。実施例1と同じエチレン反応量のところ(反応時間2.3分)で、反応を停止させ、生成物を分析した。全収量は5.6gで、ヘキセン-1の選択率が7.6重量%の成績で得られた。

#### 【0018】実施例4

実施例1において、1モル/リットルのTIBAのシクロヘキサン溶液5ミリリットルを用いるところ、1.0ミリリットル(1ミリモル)とした以外は、実施例1と同様にして触媒を調製し、反応を行った。反応は7.3分で停止させ、エチレンの反応物3.18gを得た。各生成物の選択率は、ヘキセン-1が7.8重量%、オクテン-1が6重量%、ボリマーが1.5重量%であった。

#### 【0019】実施例5

実施例4において、調製例1で調製した有機アルミニウム-t-ブトキシドの溶液2.0ミリリットルのところ、1.0ミリリットル(A:1:4.2ミリモル)とした以外は実施例4と同様にして触媒を調製し、反応を行った。反応は2.02分で停止させ、エチレンの反応物2.78gを得た。各生成物の選択率は、ヘキセン-1が6.7重量%、オクテン-1が4重量%、ボリマーが2.7重量%であった。

#### 【0020】実施例6

実施例4において、調製例1で調製した有機アルミニウム-t-ブトキシドの溶液2.0ミリリットルのところ、1.0ミリリットル(A:1:4.2ミリモル)とし、更にジメチルキシエタン溶液2.0ミリリットルを1.0ミリリットル(電子供与剤0.5ミリモル)とした以外は実施例4と同様にして触媒を調製し、反応を行った。反応は6.8分で停止させ、エチレンの反応物2.89gを得た。各生成

物の選択率は、ヘキセンー1が7.6重量%、オクテンー1が5重量%、ポリマーが1.7重量%であった。

【0021】比較例1

実施例1において、調製例1で調製した有機アルミニウム-*t*-ブトキシドを添加しないこと以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、反応を行った。反応時間120分経過しても、エチレンが消費される反応は起きなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の製造方法におけるように、アルミニウム・アルコキシドを助触媒に用いることにより、水で加水分解して得られる合酸素アルミニウム化合物等に比較して、線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)のコモノマーとして有用なエチレンの三、四量化物、ヘキセンー1及びオクテンー1の選択率を向上させることができる。